ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MARDI 9 AVRIL 1912.

PRÉSIDENCE DE M. F. GUYON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts** adresse ampliation du Décret portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. *Metchnikoff*, pour occuper la place d'Associé étranger vacante par le décès de Sir *John Dalton Hooker*.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **Metchnikoff** prend place parmi ses Confrères.

PHYSIQUE. — *Sur les variations du coefficient de pression avec la température et sur quelques points qui en dépendent dans l'étude des pressions intérieures des fluides.* Note de M. **E.-H. Amagat**.

1. J'ai insisté à plusieurs reprises sur l'importance que présentent les variations du coefficient de pression avec la température, notamment à propos du calcul des pressions intérieures dans les fluides; j'ai toujours pensé, contrairement à l'opinion quelquefois émise, que ces variations étaient toujours fort petites et même incertaines dès qu'on s'éloigne un peu de la courbe de saturation; à tel point qu'on pourrait douter de leur existence si l'on ne devait tenir compte d'autres considérations que de celles tirées des valeurs obtenues au moyen des données fournies par les isothermes expérimentales, même les meilleures que nous possédions.

Le fait qui entraîne le plus nettement la nécessité de ces variations, est celui des variations de la chaleur spécifique c à volume constant avec ce

volume; ceci conformément à la relation bien connue

$$\frac{dc}{dv} = \mathrm{AT}\frac{d^2p}{dt^2}. \tag{1}$$

Or, pour des températures voisines de 50°, les déterminations directes de M. J. Joly montrent :

Que la chaleur spécifique c de l'acide carbonique varie, en chiffres ronds, de 0,167 à 0,215 quand la densité absolue varie de 0,008 à 0,200, c'est-à-dire le volume dans le rapport de 25 à 1;

Que pour l'air, à la même température, c varie seulement de 0,1715 à 0,1730 pour une variation de pression de 1^{atm} à 50^{atm}; soit, quand le volume varie, sensiblement dans le rapport voisin de 50 à 1;

Que pour l'hydrogène, les variations sont extrêmement faibles.

On ne peut, évidemment, calculer régulièrement les variations qu'il faudrait supposer au coefficient de pression pour entraîner des variations données de la chaleur spécifique, mais il n'est pas impossible d'en faire le calcul approximatif en supposant par exemple que la diminution du coefficient de pression soit proportionnelle à l'accroissement de température, la dérivée seconde devient alors constante et le calcul de $\frac{dc}{dv}$ se fait sans difficulté; on en déduit ensuite par une simple proportion la valeur de $\frac{d^2p}{dt^2}$ (et par suite la diminution du coefficient de pression quand la température croît) pour une valeur de $\frac{dc}{dv}$ donnée d'avance. Le résultat auquel on arrive ainsi est que l'ordre de grandeur des variations du coefficient de pression avec la température, qui correspondent à celles de c avec le volume, est tel que ces dernières variations, tout au moins dans le cas où elles sont petites, ne pourraient être déduites avec certitude des pressions fournies par les meilleures données expérimentales que nous possédions.

Le Tableau qui suit donne les valeurs de coefficients de pression relatifs aux gaz argon, hydrogène et hélium, ils ont été calculés au moyen de données provenant d'expériences faites au laboratoire de M. Kamerlingh Onnes, c'est-à-dire leur haute valeur expérimentale.

Argon.

Volumes constants.	$\overline{121}^\circ,21$-$\overline{109}^\circ,88$.	$\overline{102}^\circ,51$-$\overline{57}^\circ,72$.	$\overline{57}^\circ,72$-$0^\circ,00$.	$0^\circ,00$-$20^\circ,39$.
0,036............	0,1121	0,1105	0,1090	0,1082
0,031............	0,1319	0,1298	0,1279	0,1279
0,026............	0,1602	0,1573	0,1547	0,1531
0,021............	0,2039	0,1994	0,1953	0,1930
0,017............	0,2599	0,2530	0,2469	0,2434

Hydrogène.

	$\overline{217}^\circ,40$-$\overline{182}^\circ,81$.	$\overline{182}^\circ,81$-$\overline{103}^\circ,57$.	$\overline{103}^\circ,57$-$0^\circ,00$.	$0^\circ,00$-$100^\circ,20$.
0,037138.........	0,102	0,101	0,101	0,101
0,028651.........	0,134	0,133	0,132	0,131
0,023611.........	0,164	0,162	0,161	0,160
0,020355.........	0,191	0,190	0,188	0,187

Hélium.

	$\overline{258}^\circ,93$-$\overline{182}^\circ,80$.	$\overline{182}^\circ,80$-$\overline{103}^\circ,59$.	$\overline{103}^\circ,59$-$0^\circ,00$.	$0^\circ,00$-$100^\circ,35$.
0,038068.........	0,104	0,098	0,098	0,097
0,026410.........	0,150	0,141	0,141	0,141
0,020406.........	0,195	0,184	0,184	0,183

Les coefficients de l'argon calculés par M. C.-A. Crommelin n'ont pas encore été publiés, ils m'ont été communiqués par M. Kamerlingh Onnes. J'ai calculé moi-même les coefficients relatifs à l'hydrogène et à l'hélium, mais je dois dire que ce sont des résultats bruts déduits des produits pv, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas été régularisés par un procédé graphique ou par une formule empirique, comme on le fait couramment; c'est pour cela que je n'ai gardé que trois décimales. Pour ces deux derniers gaz, les parties des isothermes coupées par les lignes d'égal volume étant sensiblement rectilignes (il n'en est plus de même avec l'argon), le calcul des pressions se fait assez simplement; dans tous les cas, les coefficients correspondants devront ultérieurement être calculés avec plus de soin, surtout si l'on veut les faire servir au calcul des pressions intérieures; mais cela ne saurait rien changer aux conclusions qu'on en peut tirer et qui du reste sont les mêmes que celles résultant de mes propres expériences, dans des limites bien différentes de température et de pression.

Dans le cas de variations du coefficient de pression aussi petites que celles de l'hélium et de l'hydrogène, il serait extrêmement intéressant d'en faire

la détermination directe, en chauffant une masse de gaz sous volume constant, au lieu de les déduire d'isothermes obtenues en faisant varier la pression à température constante.

On voit que l'ensemble des résultats consignés au Tableau accuse une petite diminution du coefficient de pression quand la température croît; cette diminution, très nette pour l'argon, est infiniment moindre pour l'hydrogène et l'hélium (sauf pour l'hélium à la plus basse température) et telle qu'on ne pourrait en affirmer l'existence à la seule inspection du Tableau; pour ces deux gaz, en effet, la diminution ne dépasse pas $\frac{1}{100}$ de la valeur du coefficient pour un intervalle de température de plus de 300°; l'ordre de grandeur du coefficient de diminution serait donc à peu près de $\frac{1}{30000}$ [1].

Cependant, si faibles que soient ces variations, elles paraissent encore beaucoup trop fortes relativement à celles de la chaleur spécifique c; si l'on fait en effet le calcul de ces dernières variations au moyen de celles des coefficients de pression du Tableau, on arrive à un accroissement de c quand le volume diminue, infiniment plus grand que celui que font prévoir les résultats de M. Joly.

Il semble bien que cette contradiction doive tenir à une erreur systématique dans la détermination des pressions; cette erreur serait-elle due à l'effet condensant des parois des vases? L'élévation de température doit vraisemblablement tendre à diminuer cette condensation, mais l'accroissement de pression tend évidemment à produire l'effet contraire; il peut en résulter finalement une diminution de pression tendant à accentuer les variations du coefficient de pression.

---

(1) Pour l'hélium, dont les isothermes sont presque rectilignes et parallèles, la pression intérieure doit être tellement petite qu'il sera vraisemblablement impossible de la calculer avec quelque exactitude; il est facile de montrer en effet que, pour un faisceau d'isothermes rigoureusement rectilignes et parallèles, la pression intérieure serait nulle.

La plus basse isotherme de l'hélium est celle de 258°,93; elle est donc à 14° du zéro absolu et le fluide se comporte encore presque comme un gaz parfait; tout l'ensemble de la courbe de saturation doit donc être contenu dans l'intervalle de quelques degrés.

Pour l'hydrogène, les isothermes sont encore sensiblement rectilignes, mais non parallèles jusque vers — 180°; leur coefficient angulaire diminue sensiblement avec la température et change de signe précisément vers cette température de 180°; le gaz devient alors plus compressible que s'il suivait la loi de Mariotte, cette loi se trouve donc à peu près rigoureusement suivie vers la température en question.

On sait tout l'intérêt que présente le magnifique ensemble des recherches qui sortent du laboratoire de M. Kamerlingh Onnes.

On sait que les expériences de Magnus, qui avait étudié cette question en multipliant les surfaces de contact, avaient décelé une condensation extrêmement faible ; sous des pressions plus fortes, cette condensation deviendrait-elle suffisante pour expliquer les différences dont il s'agit ici.

II. Il est facile de montrer comment les variations de l'énergie intramoléculaire dépendent de celle des coefficients de pression.

J'ai fait remarquer déjà comment les variations de l'énergie intramoléculaire avec le volume peuvent se déduire de l'expression suivante de c :

$$c = \mathrm{A}\left(\frac{3}{2}\frac{d(pv)}{dt} + \frac{1}{2}\frac{d\Sigma r\varphi(r)}{dt} + \frac{d\mathrm{U}}{dt}\right);$$

on peut d'autre part, pour une isotherme quelconque, écrire

$$\frac{1}{2}\Sigma r\varphi(r) = 3\,(p_0 v_0 - pv),$$

p_0 étant une pression assez faible pour que le viriel puisse être considéré comme nul, $p_0 v_0$ se rapportant à l'origine, si l'on veut.

Par suite, dérivant et substituant la valeur de $\frac{d\Sigma r\varphi(r)}{dt}$, il vient

$$c = \mathrm{A}\left(\frac{3}{2}\frac{d(p_0 v_0)}{dt} + \frac{d\mathrm{U}}{dt}\right).$$

Du reste, $p_0 v_0$ se rapportant à l'origine, le gaz peut être considéré comme parfait et $\frac{d(p_0 v_0)}{dt}$ est une constante.

On a donc finalement

$$c = \mathrm{A}\left(\text{const.} + \frac{d\mathrm{U}}{dt}\right).$$

Dès lors, tant que c est fonction de v, il en est de même de $\frac{d\mathrm{U}}{dt}$ et par suite de U. Par suite on doit introduire $\frac{d\mathrm{U}}{dv}$ dans la valeur de l et écrire

$$dq = \mathrm{A}\left(\text{const.} + \frac{d\mathrm{U}}{dt}\right)dt + \mathrm{A}\left(p + \pi' + \frac{d\mathrm{U}}{dv}\right)dv.$$

C'est le résultat que j'ai retrouvé, plus tard, en étudiant la différence des deux pressions intérieures Π' et π.

Si maintenant nous remarquons que la valeur ci-dessus de c donne

$$\frac{dc}{dv} = \mathrm{A}\frac{d^2\mathrm{U}}{dt\,dv},$$

nous aurons finalement, en tenant compte de la relation (1),

$$\frac{d^2 U}{dt\,dv} = T\frac{d^2 p}{dt^2},$$

relation qui montre comment la variation de l'énergie intramoléculaire dépend de celle du coefficient de pression avec la température.

III. Dans l'hypothèse des atmosphères que j'ai développée dans ma Note du 24 mai 1909, cette dernière relation n'existerait évidemment plus, puisque $\frac{dU}{dv}$ serait nul, et l'hypothèse paraîtrait vérifiée seulement au degré d'approximation de la loi $\frac{dp}{dt} = \varphi(u)$; cependant il n'en est pas forcément ainsi, si l'on fait intervenir l'action que j'ai supposée entre les molécules et les atmosphères.

Comme je viens de le dire, $\frac{dU}{dv}$, dans l'hypothèse en question, doit être nulle dans toute l'étendue étudiée du réseau et non pas seulement à partir d'une valeur suffisamment grande du volume, ainsi que cela paraît résulter de la rédaction du paragraphe 4 de la susdite Note, dans laquelle l'expression de *grandes distances intermoléculaires* a été employée mal à propos. Les nouvelles forces dont il y est question ne doivent bien introduire aucun terme nouveau à la place de $\frac{dU}{dv}$ dans le cas de très grandes distances intermoléculaires, ainsi qu'il est dit, mais elles peuvent évidemment introduire un terme nouveau pour des distances intermoléculaires, plus petites à la condition que ce terme s'introduise en même temps dans l'expression de la pression intérieure totale Π'; c'est précisément ce qui aurait lieu pour l'action entre les molécules et les atmosphères; si, en effet, cette action introduit dans la pression intérieure Π' un terme π''', le travail $\pi'''\,dv$ sera à ajouter à la valeur de $l\,dv$ et, par suite, la différence $(\Pi' - \pi)$, qui exprime le rôle des atmosphères, ne sera pas modifiée; or, c'est précisément le terme π''' qui pourrait expliquer, comme $\frac{dU}{dv}$, la variation $\frac{dp}{dt}$ et, par suite, celle de la chaleur spécifique c.

Quoiqu'il ne s'agisse ici, bien entendu, que d'une hypothèse, son étude présente cependant, tout au moins, l'intérêt de montrer les propriétés assez curieuses de la fonction $(\Pi' - \pi)$.

On pourrait, du reste, encore concevoir une solution mixte, dans laquelle interviendraient simultanément le rôle des atmosphères et celui des variations, avec le volume, de l'énergie intramoléculaire.

ZOOLOGIE. — *Sur la classification du genre* Caridina *et les variations extraordinaires d'une espèce de ce genre, la* Caridina brevirostris *Stimpson.* Note de M. **E.-L. Bouvier**.

Les Crevettes d'eau douce du genre *Caridina* sont assez nombreuses; on en connaît aujourd'hui près de 50 espèces et la liste n'est sûrement pas close. Ces espèces semblent très voisines les unes des autres, encore que leurs formes extrêmes présentent un contraste frappant; il n'est pas facile de les caractériser et l'on doit quelque reconnaissance à M. J.-G. de Man qui a tenté un sérieux effort dans ce but. La classification de M. de Man, établie en 1892, divise les Caridines en deux groupes d'après l'armature du bord supérieur du rostre qui est tantôt inerme, tantôt pourvu de denticules. Cette classification a été légèrement modifiée par M. Ortmann en 1894 et par moi-même en 1905, sans cesser de recevoir pour base la structure du rostre; ainsi, les trois groupes dans lesquels j'ai réparti, en 1905, les diverses espèces du genre ont pour caractères respectifs : un rostre denticulé au moins en dessus et plus long que les pédoncules antennulaires (groupe de la *C. nilotica*), un rostre analogue mais plus court que ces pédoncules (groupe de la *C. laevis*), enfin un rostre inerme du côté dorsal et ordinairement peu allongé (groupe de la *C. typa*). Ces groupes correspondent assez bien à l'évolution du genre, les espèces du premier ayant des caractères primitifs qu'on ne rencontre pas dans les autres; au surplus, pour distinguer les espèces de chaque groupe, j'ai eu recours, comme MM. de Man et Ortmann, à des caractères en apparence moins importants tels que l'armature épineuse de la carapace, des antennules et des antennes, la forme et les dimensions des chélipèdes ou pattes à pinces, la longueur relative des divers articles des pattes des trois paires postérieures ou pattes ambulatoires.

L'effort a été louable et ne resta pas sans profit, mais on doit reconnaître qu'il ne fut pas suffisant puisqu'il n'a pas permis à un carcinologiste fort habile, M. Borradaile, de déterminer les Caridines recueillies aux Seychelles par M. Stanley Gardiner. « La collection, dit l'auteur (1), contient un nombre immense d'individus » qu'on doit rapporter aux

(1) L.-A. Borradaile, *The Percy Sladen Trust Expedition, III. Land and freshwater Decapoda* (*Trans. linn. Soc. London* (2), t. XII, 1907, p. 67).

Caridina typus Edw., *similis* Bouv., *brevirostris* Stimp. et *singhalensis* Ortm., mais « ces espèces sont extraordinairement difficiles à séparer à cause des grandes variations qu'elles présentent sur tous les points que Bouvier utilise pour leur diagnose. Je crois probable, ajoute M. Borradaile, que leur indépendance ne sera pas, à l'avenir, maintenue dans tous les cas. M. Stanley Gardiner serait heureux de soumettre les spécimens à qui voudrait les examiner et en faire la statistique ».

L'invitation était à peine voilée et je résolus d'y répondre. C'est ainsi que je possède, depuis plus d'une année, les nombreuses Caridines (près de 4000 individus) capturées par M. Gardiner et que, depuis lors, je m'efforce de débrouiller l'imbroglio qu'elles présentent.

M. Borradaile avait grandement raison en affirmant que les Crevettes de M. Gardiner se distinguent par des variations déconcertantes, et il n'a pas eu complètement tort de croire que l'examen de ces variations mettrait en péril l'indépendance de certaines espèces citées plus haut. En fait, la collection renferme un certain nombre de *Caridina typa*, quelques *C. serratirostris* de Man et des milliers d'exemplaires d'une espèce extraordinairement variable que je rapporte à la *Caridina brevirostris* Stimpson.

I. Pour bien mettre en évidence les variations extraordinaires de cette Caridine, le plus simple me paraît être d'isoler ses formes extrêmes et de regarder *provisoirement* les autres comme une combinaison de ces deux formes. L'une de ces dernières correspond de tous points à la *Caridina brevirostris* St. telle que je l'ai décrite dans le travail cité plus haut, ce sera la forme *typica* de l'espèce; la seconde, plus ou moins longirostre, pourra être utilement désignée sous le nom de forme *Gardineri*.

Dans son état le plus normal, c'est-à-dire le plus fréquent, la forme *typica* se distingue par un rostre triangulaire, droit ou un peu infléchi, à peu près aussi long que sa largeur basale et atteignant au plus le sommet des pédoncules oculaires; la carène ventrale y fait totalement défaut ou n'est représentée que par une saillie des plus réduites; la carène dorsale, au contraire, est nettement apparente, mais fort basse et toujours dépourvue de dents. Ce rostre inerme et fort peu caréné présente d'ailleurs des variations : tantôt sa pointe s'allonge et devient très aiguë, tantôt elle s'émousse, se raccourcit à divers degrés jusqu'à un type extrême, d'ailleurs très rare, où le rostre n'est plus représenté que par une saillie frontale obtuse qui ne dépasse guère les échancrures de l'orbite. Ce sont vraisemblablement les individus à rostre très réduit que M. Borradaile rapportait à

la *C. singhalensis* Ortmann, mais ils n'ont avec cette dernière aucune parenté, l'espèce d'Ortmann appartenant à un tout autre type.

Dans la forme *Gardineri*, le rostre présente des caractères bien différents : il est toujours plus ou moins allongé, muni d'une carène dorsale armée de spinules, souvent aussi d'une carène ventrale fréquemment dentée; grâce à ces deux carènes, qui sont verticales et médianes, il a une apparence de sabre, du moins chez les individus où il acquiert une longueur notable, et alors il n'est pas rare de le voir se relever quelque peu à l'extrémité, ce qui rappelle de loin les Caridines primitives. Ainsi fait, le rostre peut atteindre et même dépasser légèrement le bout distal des pédoncules antennulaires, ou se réduire à une saillie qui n'excède pas le premier article des mêmes pédoncules. Comme le rostre de la forme *typica*, il peut notablement s'infléchir du côté ventral.

Que l'on combine de toutes les manières possibles ces deux types extrêmes et l'on aura des dispositions singulièrement nombreuses que l'on peut voir réalisées dans tel ou tel individu, entre autre la forme *similis* (à carène dorsale réduite et inerme, à carène ventrale très saillante et armée), qui caractérise les individus que j'avais autrefois décrits sous le nom de *Caridina similis*. En fait, ces combinaisons ne suffisent même pas et sont largement dépassées dans la nature ; il y a des rostres bossus, des rostres en soc, des rostres brusquement acuminés et quantité d'autres de forme bizarre ; c'est un défi à la classification basée sur la structure rostrale.

II. Là ne se bornent pas, tant s'en faut, les variations de l'espèce : dans chacune des deux formes les pattes des deux premières paires, ou chélipèdes, présentent des modifications nombreuses qui *semblent* pouvoir résulter aussi de la combinaison de deux types extrêmes. L'un de ces types est caractérisé par des pinces où les doigts sont plus allongés que la portion palmaire et munis d'un grêle stylet terminal qui divise en deux le faisceau de poils ; le carpe des pattes antérieures est bien plus long que large et celui des pattes suivantes pour le moins aussi allongé que la pince. Le type opposé se distingue par des pinces trapues et ovoïdes où les doigts sont plus courts que la portion palmaire et munies d'un puissant ongle terminal, les carpes étant eux-mêmes plus courts que les pinces et celui des pattes antérieures au moins aussi large que long. Par la similitude relative des deux paires d'appendices, cette forme se rapproche manifestement du genre *Ortmannia*, mais sans l'atteindre toutefois, le carpe postérieur n'étant pas encore échancré en avant; c'est une forme *pré-ortman-*

nienne. Les combinaisons très nombreuses qu'on peut imaginer avec ces deux types sont toutes réalisées dans la nature, sauf une seule, à ma connaissance, celle où l'on trouverait un stylet aux doigts antérieurs et un ongle à ceux de la patte suivante ; le cas inverse est par contre des plus fréquents. Ces variations des chélipèdes, non moins que celles du rostre, permettraient de rapporter le *C. brevirostris* à presque toutes les espèces actuellement connues dans le genre.

Ce ne sont d'ailleurs pas les seules variations présentées par notre Caridine : les pédoncules antennulaires et les pédoncules antennaires sont de longueurs très variables, les premiers se réduisant d'ordinaire en même temps que le rostre, les seconds présentant des variations inverses; on peut en dire autant de l'épine antennulaire (celle qui termine en dehors le premier article des antennules) et de l'épine infra-orbitaire, cette dernière finissant même par disparaître chez les individus brévirostres les plus typiques. Les autres variations présentent une moindre importance et restent dans la limite de celles qu'on peut observer dans les espèces du genre.

III. Quoi qu'il en soit, l'espèce qui nous occupe offre des caractères propres qui permettent de la distinguer de toutes les autres Caridines.

On sait que les épines uropodiales (celles qui bordent l'échancrure de la rame externe des uropodes) font totalement défaut chez les Atyidés primitifs (*Xiphocaris, Xiphocaridina, Troglocaris, Atyaëphyra,* etc.) et qu'elles deviennent particulièrement nombreuses chez les formes lourdes (*Ortmannia*, surtout les *Atya*) qui ont abandonné plus ou moins la natation pour la marche et occupent actuellement le point terminus de la famille; cette armature atteint au plus le nombre de 15 épines dans les formes les moins évoluées du genre, tandis qu'elle descend très rarement à ce nombre (ou à 14) dans les autres et notamment dans la *C. brevirostris* qui, à cet égard, ressemble tout à fait aux *Ortmannia*. D'autre part, j'ai constaté que dans les formes primitives, la longueur préorbitaire des pédoncules antennulaires égale pour le moins les $\frac{80}{100}$ de la longueur postorbitaire de la carapace, tandis que dans les autres, et en particulier dans la *C. brevirostris*, ce rapport n'est jamais atteint (de $\frac{50}{100}$ à $\frac{70}{100}$ dans notre Caridine). Ces deux types d'organisation éloignent la *C. brevirostris* de toutes les espèces primitives que j'ai pu étudier (*vitiensis* Borr., *ensifera* Schenk., *propinqua* de Man, *nilotica* Roux, *multidentata* de Man, *Simoni* Bouv., *gracillima* Lanch., etc.) et qui, d'ailleurs, se distinguent ordinairement par un rostre sigmoïde très long.

J'ai constaté aussi que l'arceau antennulaire des Caridines présente deux types : l'un sans carène médiane ou avec un simple bourrelet médian, l'autre avec une carène verticale haute, saillante et tranchante. Ce dernier caractère atteint son développement maximum chez la plupart des *Ortmannia* et chez les *Atya ;* il s'observe également chez

certaines Caridines à évolution avancée (*C. japonica* de Man, *angulata* Bouv., *Weberi* de Man, *typa* Edw., *parvirostris* de Man, et *singhalensis* Ortmann); l'autre disposition, plus primitive, caractérise la grande majorité des Caridines et notamment la *C. brevirostris*. Notre Caridine se distingue d'ailleurs de plusieurs espèces sans carène (*laevis* Heller, *togoensis* Hilg., *Davidi* Bouv., *timorensis* de Man, *isaloensis* Cout., *edulis* Bouv., *pareparensis* de Man) par le doigt de ses pattes ambulatoires postérieures qui égale au plus le quart du propode, alors que, dans cette série de formes, le doigt égale au moins le tiers du même article. Et nous voici dès lors conduits à comparer la *C. brevirostris* avec des espèces bien plus voisines dont le nombre est relativement restreint. L'une de ces espèces, la *C. serratirostris* de Man, doit être isolée de toutes les autres parce que son acicule antennulaire atteint et même dépasse l'extrémité distale du premier article des pédoncules. Il faut également séparer de notre Caridine :

1° Les *C. fossarum* Heller (très voisine de *syriaca* Bouv. qui n'en est peut-être qu'une variété), *brevicarpalis* de Man, *pareparensis* de Man et *Richtersi* Thall. qui s'en distinguent par divers caractères dont le plus frappant est une épine située en dessous à la base des pédoncules antennaires;

2° Les *C. spathulirostris* Richters, *Grandidieri* Bouv. et *madagascariensis* Bouv. qui sont ordinairement dépourvues d'épines antennaires mais se rapprochent des précédentes par leurs pédoncules oculaires nettement dilatés dans la région optique.

Nous restons ainsi avec la seule *C. brevirostris*, qui, très voisine des deux groupes ci-dessus, est caractérisée par les traits suivants : développement médiocre des pédoncules oculaires dont la dilatation antérieure est réduite ou nulle, atrophie de l'épine antennaire et parfois aussi de l'épine sous-orbitaire, prolongement aigu formé par l'article basilaire des uropodes (ce qui la distingue de *Grandidieri* et de *spathulirostris*), épines uropodiales nombreuses (de 14 à 22), voussure dorsale de la carapace, épines du doigt des cinquièmes pattes au nombre de 28 à 35, etc.

IV. Étant données les innombrables variations de l'animal et les passages qui relient ces variations entre elles, on pourrait croire que notre Caridine, au lieu d'être une forme autonome, résulte du croisement de deux espèces, l'une primitive à long rostre du type *Gardineri* avec les pinces de la première paire fort différentes des suivantes, l'autre à rostre court de la forme *typica*, avec des chélipèdes peu dissemblables et plus ou moins ortmanniens. Cette hypothèse a l'avantage d'expliquer fort simplement la plupart des variations observées et respecte l'ancienne classification en accordant au rostre et aux chélipèdes une importance systématique de premier ordre; les deux espèces présumées, dans cette hypothèse, seraient situées aux deux pôles du genre, l'une très primitive, l'autre à évolution très avancée. Mais alors, comment expliquer que deux espèces aussi lointaines se croisent avec une telle facilité? Comment admettre surtout qu'elles se ressemblent par ailleurs de tous points, qu'elles aient le même

facies, le même air spécifique et, en somme, cette multitude de caractères communs qui nous ont permis de les distinguer des autres espèces du genre?

Il nous faut donc abandonner l'hypothèse de deux espèces en croisement et considérer notre Caridine comme une forme autonome.

Mais cela ne résout pas le problème des extraordinaires variations de l'espèce, et l'on doit rechercher l'origine de ces dernières. Sont-elles le résultat de transformations lentes et progressives ou proviennent-elles brusquement de mutations?

Si l'on admet une variation lente et progressive, il faut admettre pour point de départ une forme très longirostre à pinces nettement caridiniennes et pour terme ultime des individus à rostre presque nul et à pinces plus ou moins ortmanniennes; ces deux formes extrêmes sont identiques à celles que nous avons admises dans l'hypothèse de deux espèces en hybridation, mais la seconde dérive de la première par des passages progressifs au lieu d'être un point de départ comme elle, tous les individus étant d'ailleurs capables de se croiser entre eux.

La supposition n'a rien d'invraisemblable, encore que les deux formes extrêmes soient très rares et que la seconde ne présente jamais des représentants de grande taille. Ce qui la rend sujette à caution, c'est qu'elle réclame une continuité absolue dans des influences modifiantes qui devaient être fort dissemblables, puisque les unes agissaient sur le rostre (et les pédoncules antennulaires, les épines orbitaires de la carapace, etc.), les autres indépendamment sur les chélipèdes. D'ailleurs, j'ai constaté des variations plus grandes encore dans une espèce de Maurice, la *Caridina Richtersi* Thallw., où l'on arrive à des individus franchement ortmanniens qui, séparés des autres par un large hiatus, n'en peuvent provenir par évolution lente. On sait d'ailleurs qu'il en est de même chez les *Ortmannia* qui se transforment en *Atya* (*Ortm. Alluaudi* Bouv., *Ortm. Henshawi* Rathb.) et où les formes atyennes sont séparées des formes ortmanniennes par des différences très considérables. Pour ces motifs, il me paraît peu rationnel d'attribuer à une évolution lente et progressive la plupart des variations de la *C. brevirostris*.

VI. Nous voici donc, semble-t-il, devant un type en mutation active qui dépense à l'heure actuelle une force d'évolution longuement accumulée et qui donnera sans doute naissance, dans la suite, à bon nombre de formes nouvelles, les unes du genre *Caridina*, les autres du genre *Ortmannia*. Par

ses variations nombreuses et très diverses, notre espèce n'est pas sans analogie avec la *Draba verna*, petite Crucifère multiforme sur laquelle ont attiré l'attention les célèbres expériences culturales d'Alexis Jordan. Mais la ressemblance ne va pas plus loin : comme le fait remarquer M. de Vries, les variations de la *Draba verna* se fixent très vite en « petites espèces », d'abord parce que « les anthères s'ouvrent dans les boutons floraux et pollinisent les stigmates avant l'ouverture des fleurs », ensuite parce que ces dernières sont « très peu visibles » et ne reçoivent guère la visite des Insectes ; tandis que les représentants de la *Caridina brevirostris*, quelles que soient leurs variations, peuvent à coup sûr se croiser entre eux, ce qui entrave, dans une large mesure, l'isolement des formes nouvelles (1). Pour que des formes semblables, dans nos Crevettes, arrivent à s'isoler, il faut qu'elles soient le résultat d'une mutation fort ample, capable de s'opposer au croisement ; il en est sans doute ainsi chez les espèces d'*Ortmannia* qui, très variables, donnent brusquement des *Atya* parfaitement stables ; la *Caridina brevirostris* s'essaye à n'en pas douter dans des directions multiples, mais elle n'a pu encore atteindre le type générique immédiatement supérieur, celui des *Ortmannia*, où elle pourrait se fixer.

Quoi qu'il en soit, l'exemple de la *C. brevirostris* nous montre qu'il faut renoncer à la classification actuelle des Caridines et en instaurer une autre où n'interviennent pas, comme caractères dominateurs tout au moins, la structure rostrale et la forme des chélipèdes. Les lignes principales de cette classification nouvelle sont indiquées plus haut, dans le paragraphe où j'ai mis en évidence les caractères qui distinguent notre espèce des autres Caridines; les plus essentielles m'ont été fournies par l'évolution intime de la famille, les autres (et notamment celles tirées des pattes ambulatoires déjà fort bien utilisées par M. de Man) par la comparaison de nombreuses espèces du genre ; leur ensemble n'est sans doute pas irréprochable, mais il réalise à coup sûr un progrès sensible dont M. Borradaile, par ses justes critiques, aura été l'initiateur.

Là ne se borne pas l'intérêt qu'offre aux zoologistes la *C. brevirostris*. Au premier abord, on pourrait croire que ses nombreux représentants plus ou moins ortmanniens sont des individus à caractères mixtes, des hétérozygotes, qui résultent du croisement d'une *Caridina* normale avec

---

(1) Cet isolement ne semble pas impossible ; les captures faites par M. Gardiner à la Cascade de Mahé (20 individus) et au Morne seychellois (100 individus) se composent exclusivement d'exemplaires de la forme *typica*.

une *Ortmannia*. Or, la forme *Ortmannia* n'est sûrement pas réalisée dans cette espèce (dont j'ai passé en revue, de très près, plus de 3000 individus) et comme d'ailleurs on ne connaît pas d'Ortmannies aux Seychelles (où pourtant M. Gardiner a fait pêcher en tous sens), on arrive à cette conclusion que *les caractères ortmanniens apparaissent d'eux-mêmes*, *sans croisement*, et que les nombreux individus cités plus haut ne sont hétérozygotes qu'en apparence. Cette conclusion mérite d'être retenue; je montrerai, en effet, dans une prochaine Note, qu'elle s'applique à une Caridine en mutation évolutive (la *C. Richtersi* qui donne des *Ortmannia*) et vraisemblablement aussi aux espèces d'*Ortmannia* en mutation atyienne (*O. Alluaudi* et *Henshawi*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation directe par catalyse des éthers benzoïques : préparation des éthers hexahydrobenzoïques.* Note de MM. **Paul Sabatier** et **M. Murat**.

La méthode générale d'hydrogénation directe en présence du nickel, que l'un de nous a établie avec la collaboration de M. Senderens et généralisée avec le concours de M. Mailhe, permet d'accomplir un très grand nombre de travaux variés. Mais, sans contredit, le plus important est l'hydrogénation directe du noyau aromatique, que les méthodes ordinaires d'hydrogénation par voie humide étaient généralement incapables de produire : les composés aromatiques fixent 6^{at} d'hydrogène et fournissent les composés cyclohexaniques correspondants. On a pu réaliser de la sorte l'hydrogénation du benzène et des hydrocarbures homologues (Sabatier et Senderens), du phénol et de ses homologues (Sabatier et Senderens, Brunel, Sabatier et Mailhe), des polyphénols (Sabatier et Mailhe), de l'aniline et des amines qui en dérivent par substitution (Sabatier et Senderens), de la benzylamine (Sabatier et Mailhe), des carbures polyphényliques (Eykmann, Godchot), etc. Mais la méthode paraissait impuissante à réaliser l'hydrogénation du noyau, précisément dans le cas où les méthodes anciennes réussissaient le mieux, c'est-à-dire dans le cas de l'acide benzoïque.

L'un de nous avait, avec M. Senderens, échoué dans les tentatives d'hydrogénation directe de ce dernier acide [1]. Le même échec avait été

---

[1] P. Sabatier et Senderens, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. IV, 1905, p. 360.

éprouvé pour l'hydrogénation directe des éthers benzoïques, bien que ces derniers eussent été préparés avec des précautions minutieuses, de manière à écarter les moindres traces de substances capables de nuire à l'activité du nickel (1).

La fonction acide de l'acide benzoïque ne paraissait pas pourtant *a priori*, devoir s'opposer à l'action positive du métal, puisque l'un de nous avait pu réaliser facilement par le nickel la fixation d'hydrogène sur plusieurs acides possédant une double liaison éthylénique, acide oléique, etc. (2), le métal n'éprouvant aucune altération permanente et pouvant continuer indéfiniment la catalyse.

Les hydrogénations faciles à réaliser par le nickel sont celles qui ont lieu rapidement et où l'on dispose, pour les produire, d'un large intervalle de température : c'est le cas de la fixation de l'hydrogène sur la double liaison éthylénique, de la réduction des composés nitrés, etc. Les hydrogénations difficiles sont celles où la réaction est lente et où elle n'a lieu que dans un intervalle très étroit de températures (3). C'est toujours plus ou moins le cas de l'hydrogénation du noyau aromatique, spécialement pour les diphénols ou le pyrogallol : la réaction, toujours lente, n'a lieu qu'au-dessus d'une certaine température, et au contraire, au delà d'une autre température pas très supérieure, elle est remplacée par la réaction inverse de déshydrogénation du produit.

Dans le cas de l'acide oléique ou crotonique, l'action hydrogénante du nickel chargé d'hydrogène (hydrure instable) sur la double liaison éthylénique s'exerce plus vite que l'action de l'acide sur le métal, qui se trouve, de la sorte, protégé par la fonction qu'il exerce.

Il n'en est plus de même avec l'acide benzoïque dont l'hydrogénation doit, d'après les analogies, être lente, et va moins vite que sa combinaison avec le métal en benzoate : ce dernier sel étant stable à la température où il faut opérer, la catalyse ne peut plus avoir lieu. Effectivement, nous avons vainement essayé de réaliser l'hydrogénation de l'acide benzoïque en entraînant ses vapeurs par un grand excès d'hydrogène sur un nickel très actif maintenu au-dessous de 200° : on observe, au début, une légère production de cyclohexane, et de très faibles doses d'acide hexahydrobenzoïque,

---

(1) P. Sabatier, *Confér. à la Soc. chim. allemande, Berlin*, mai 1911 (*Ber. chem. Ges.*, t. XLIV, p. 1993).

(2) P. Sabatier et Mailhe, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XVI, 1909, p. 73.

(3) P. Sabatier, *Conf. à Berlin* (*Ber. chem. Ges.*, t. LXIV, p. 1997).

d'odeur butyrique facile à reconnaître; puis, après un temps très court, l'acide benzoïque passe, non modifié.

Mais le procédé d'hydrogénation d'Ipatieff, basé sur l'action de l'hydrogène vers 350° sous 150^{atm}, ayant pu aboutir à une fixation régulière d'hydrogène sur les benzoates alcalins, nous avons pensé que l'hydrogénation directe convenablement pratiquée devait aboutir, pour les éthers benzoïques. Quand on essaie d'hydrogéner à 210°-225°, le *benzoate de méthyle* qui bout à 200° sur un nickel soigneusement préparé et capable de transformer facilement le benzène en cyclohexane, on n'obtient que des résultats très mauvais : la fixation d'hydrogène qui paraît avoir lieu tout d'abord, ne tarde pas à s'arrêter, parce que le nickel s'est recouvert d'une mince couche de benzoate, formé selon l'équation

$$2(C^6H^5.CO^2CH^3) + Ni + H^2 = 2CH^4 + (C^6H^5.CO^2)^2Ni.$$

Le nickel a perdu toute aptitude à hydrogéner le benzène. Si on le calcine au-dessus de 400° dans le courant d'hydrogène, il se dégage beaucoup d'acide benzoïque, partiellement dédoublé en benzène et anhydride carbonique :

$$(C^6H^5CO^2)^2Ni + H^2 = Ni + 2(C^6H^5.CO^2H).$$

Le nickel ainsi régénéré est redevenu capable de produire le cyclohexane avec un bon rendement.

Hydrogénation des éthers benzoïques. — En opérant rigoureusement vers 180° avec un grand excès d'hydrogène, nous avons pu réaliser normalement la transformation du benzoate de méthyle en *hexahydrobenzoate de méthyle*, $C^6H^{11}.CO^2CH^3$, bouillant à 183°, qui peut être facilement séparé par rectification de l'éther benzoïque non modifié. C'est un liquide identique à celui qui avait été obtenu par Markownikow.

Le *benzoate d'éthyle* (qui bout à 212°) est facilement hydrogéné sur le nickel à 180°, avec un bon rendement et fournit l'*hexahydrobenzoate d'éthyle*, bouillant à 196°. Nous avons trouvé comme densité à 16° : 0,962, valeur identique à celle que l'on peut déduire par interpolations des densités mesurées à 4° et 20° par Markownikow. A 16°, $n_D = 1,452$. On en déduit pour le pouvoir réfringent $P_D = 43,7$ (calculé : 43,2).

De même le *benzoate d'isoamyle* (qui bout à 259°) fournit par hydrogénation à 200°-205°, avec un rendement d'au moins 80 pour 100, l'*hexahydrobenzoate d'isoamyle*, liquide d'odeur assez agréable, qui n'avait pas été décrit. Il bout à 247°. Sa densité à 13° est 0,934 : à la même température,

$n_D = 1,458$. On en déduit pour le pouvoir réfringent $P_D = 57,5$ (calculé : 57,0).

La saponification de ces éthers fournit l'*acide hexahydrobenzoïque*, ou *cyclohexane carbonique*, solide d'odeur butyrique très désagréable, qui fond à 31° et bout à 232°, et dont le sel de calcium, peu soluble dans l'eau froide, se présente en belles aiguilles faciles à caractériser.

Nous avons reconnu que les éthers toluiques peuvent donner lieu à une hydrogénation régulière de leur noyau aromatique. Nous aurons l'honneur de revenir sur ce sujet dans une prochaine Communication.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Georges Blanpain. *L'Astronomie à Rouen au XVIIIe siècle.* (Présenté par M. Bigourdan.)

ASTRONOMIE. — *Influence des divers procédés de mesures photométriques sur l'estimation des grandeurs stellaires.* Note de M. **Kyrille Popoff**, présentée par M. G. Bigourdan.

Dans une Note présentée il y a quelque temps à l'Académie des Sciences [1] nous avons montré que la luminosité de la région doit influencer l'estimation des grandeurs des étoiles, et qu'on peut invoquer cette influence pour l'explication de la différence de densité des étoiles obtenue par des procédés divers.

Soient :

a et a' les luminosités des deux régions considérées;

A et A′ deux étoiles prises une dans chacune de ces régions;

α et α' les intensités lumineuses de A et A′.

On peut considérer trois manières de procéder :

[1] *Comptes rendus*, t. 153, p. 1210.

1° Le procédé photographique, où la luminosité de la région photographiée est insuffisante à elle seule pour influencer la plaque. Dans ce cas, la différence des grandeurs (m) sera donnée par la solution

$$(a + \alpha) = (a' + \alpha')\, 2{,}512^{m}.$$

2° Le procédé direct. Pour distinguer l'étoile sur le fond lumineux il faut que son intensité lumineuse dépasse dans une certaine proportion $K (> 1)$ la luminosité du fond, c'est-à-dire il faut $a > K\alpha$. Ce qu'on mesure dans ce cas, c'est l'excès $(a + \alpha) - K\alpha$. La différence des grandeurs (μ) sera donnée par la relation

$$[a + \alpha(1 - K)] = [a' + \alpha'(1 - K)]\, 2{,}512^{\mu}.$$

3° Le procédé de Zöllner. Là, l'étoile est comparée à l'étoile artificielle obtenue par deux nicols. Pour que l'étoile paraisse, sur le fond lumineux, de même grandeur que l'étoile artificielle, il faut qu'elle nous envoie autant de lumière que cette étoile artificielle, qu'on mesure directement au moyen des nicols. C'est l'unique procédé indépendant de la luminosité du ciel. On a, dans ce cas, pour la différence des grandeurs (M)

$$a = a'\, 2{,}512^{M}.$$

La comparaison du procédé photographique et du procédé direct donne la plus grande différence de densité. Supposons en effet $a > a'$. Nous aurons

$$\frac{a + \alpha}{a + \alpha(1 - K)}\, \frac{a' + \alpha'(1 - K)}{a' + \alpha'} = 2{,}512^{m-\mu}.$$

Si l'on pose pour l'étoile plus brillante $\frac{a + \alpha}{a + \alpha(1 - K)} = 1$, on aura

$$m < \mu,$$

c'est-à-dire que sur la plaque photographique deux étoiles doivent montrer une différence de classe moindre et qui va diminuer avec la luminosité de la région explorée.

Nos formules donnent de même

$$\frac{a}{a + \alpha(1 - K)}\, \frac{a' + \alpha(1 - K)}{a'} = 2{,}512^{M-\mu},$$

c'est-à-dire $M < \mu$. La comparaison de *Potsdamer photometrische Durchmusterung* à *B. D.* justifie cette dernière conséquence de nos formules.

GÉOMÉTRIE ANALYTIQUE. — *Contribution à la géométrie des courbes convexes et de certaines courbes qui en dérivent*. Note de MM. **Ch. Jordan** et **R. Fiedler**.

Désignons, comme courbes du type II, les courbes qui admettent deux et seulement deux tangentes déterminées, réelles, parallèles à une droite donnée quelconque, et en plus le point de contact de ces tangentes étant bien déterminé.

Ces courbes sont nécessairement sans point d'inflexion. Les courbes convexes fermées, sans parties droites et sans points anguleux, sont de telles courbes. Le système de coordonnées le plus approprié pour leur étude est le suivant : on attribuera aux droites un certain sens positif, une droite sera donnée par rapport à un pôle et un axe polaire, si l'on donne l'angle α que la direction positive de l'axe polaire fait, dans le sens positif, avec celle de la droite, et la distance algébrique p de la droite aux pôles, où p sera prise comme positive, si le pôle est à gauche de la droite, et comme négative dans le cas contraire.

Pour que l'équation tangentielle polaire $p = p(\alpha)$ représente une courbe du type II, il faut que p soit une fonction uniforme et continue de α, que p et p' existent pour toutes les valeurs de α, et enfin que p soit une fonction périodique de α à période 2π. Dans ce système le rayon de courbure ρ de la courbe correspondant à une tangente donnée est $\rho = p + \frac{d^2p}{d\alpha^2}$; si $\rho > 0$, alors la courbe est dans le voisinage du point de contact correspondant à gauche de la tangente considérée et, dans le cas contraire, à droite. Si ρ s'annule pour une valeur de α en changeant de signe, la courbe passe d'un côté de la tangente à l'autre, et le point de contact sera un point de rebroussement de première espèce. Pour qu'une courbe II soit une *courbe convexe fermée*, il faut que ρ *conserve son signe* si α varie de 0 à 2π.

Les courbes du type II, dont tous les rayons de courbure sont finis, sont des courbes parallèles aux courbes convexes fermées.

Désignons par longueur algébrique L et par aire algébrique A d'une courbe II les valeurs données par les intégrales suivantes :

$$L = \int_0^{2\pi} \rho\, d\alpha = \int_0^{2\pi} p\, d\alpha; \qquad A = \int_0^{2\pi} \rho p\, d\alpha;$$

ces grandeurs sont indépendantes de la position du pôle et de celle de l'axe,

et elles deviennent, au cas où la courbe Π est convexe, égales au signe près à la longueur et à l'aire de la courbe. Les courbes Π, dont *la longueur algébrique est nulle*, sont les seules courbes Π dont les *développantes soient des courbes fermées*, et l'aire algébrique de ces courbes est toujours négative.

Appelons deux tangentes dont la direction diffère de π tangentes opposées et les points de contact correspondants points opposés, soit P la distance algébrique de deux tangentes opposées

$$P = p(\alpha) + p(\alpha + \pi),$$

la longueur algébrique est alors

$$L = \int_0^\pi P\,d\alpha;$$

appelons diamètre d'une courbe Π le segment de droite qui relie deux points opposés, à chaque point de la courbe ou à chaque tangente correspond un diamètre déterminé, ce dernier sera considéré comme dirigé vers la région gauche de la tangente correspondante; soit D la longueur algébrique du diamètre, D sera prise comme positive si la tangente opposée se trouve à gauche de la tangente considérée, et négative dans le cas contraire; soit τ l'angle que la direction positive de la tangente fait en sens positif avec celle du diamètre; alors on a $P = D \sin\tau$.

Portons d'un point M d'une courbe sur le diamètre en sens positif une longueur λD, c'est-à-dire proportionnelle à la longueur du diamètre; alors si M varie, le point N décrit une courbe Π, l'équation tangentielle de la courbe primitive étant $p = p(\alpha)$, celle de la courbe transformée sera

$$\overline{p} = p - \lambda P;$$

les tangentes aux points correspondants en M et N *sont parallèles*, les diamètres des deux courbes en M et N sont confondus, les angles τ ainsi que le barycentre de courbure de la courbe restent invariables par cette transformation. Les centres de courbure de la courbe transformée sont sur le diamètre correspondant de la développée de la courbe primitive.

La longueur algébrique de la courbe primitive étant L, celle de sa transformée sera

$$\overline{L} = (1 - 2\lambda)L.$$

Considérons le cas particulier remarquable où $\lambda = \frac{1}{2}$, alors la longueur algébrique de la courbe obtenue est nulle et, en plus, on a pour toutes les

valeurs de α, $\overline{\mathrm{P}} \equiv 0$, c'est-à-dire la distance des tangentes opposées est nulle, elles sont confondues de même que leurs points de contact. Cette courbe est le lieu des milieux des diamètres, disons la *médiale* de la courbe considérée.

Désignons les courbes II satisfaisant à la condition $\mathrm{P} \equiv 0$ comme courbes du type II_0. Ce sont des courbes à qui, abstraction faite du sens, on peut mener une tangente réelle et une seule parallèle à une droite donnée; ces courbes ont un nombre impair de points de rebroussement. *Les courbes parallèles à ces courbes*, ainsi que leurs développantes, sont des *courbes* II *à diamètre constant.*

Soit $p = p(\alpha)$ l'équation d'une courbe II, alors l'équation de sa médiale sera

$$p_1 = \frac{1}{2}[p(\alpha) - p(\alpha + \pi)];$$

les points de rayon de courbure nul de la médiale sont situés sur la courbe enveloppe des diamètres de la courbe II correspondante.

Transformons la courbe II ci-dessus dans la courbe centrique suivante

$$p_2 = \frac{1}{2}[p(\alpha) + p(\alpha + \pi)].$$

A chaque courbe II correspond donc une *centrique* déterminée; *la longueur* algébrique de la *centrique* est égale à celle de la courbe primitive, *la distance* des tangentes opposées est la même pour ces deux courbes dans chaque direction; il en résulte que si les deux courbes sont convexes, elles présentent la même *largeur* dans le même sens; les diamètres correspondants à la direction α des tangentes sont, pour les deux courbes, égaux en longueur, et ils ont la même direction, l'angle τ n'est pas changé par la transformation; la développée de la *centrique* d'une courbe est la *centrique* de sa développée.

La courbe enveloppe des diamètres d'une courbe dont la centrique est convexe est une courbe du type II_0. *L'aire algebrique d'une courbe* II *est la somme des aires algébriques de sa médiale et de sa* centrique.

On peut donc classer les courbes excentriques du type II en familles de courbes, admettant la même *centrique;* ces courbes ont donc la même *longueur* algébrique, et *la distance des tangentes* opposées correspondante à la direction α est la même pour toutes ces courbes; leur *aire* est généralement différente, et parmi cette famille de courbe, c'est la *centrique dont l'aire est maximum.* Deux courbes ayant la même centrique et la même

médiale, mais cette dernière étant orientée, dans les deux cas, différemment relative à la *centrique*, seront des courbes généralement différentes, mais elles auront la même aire et la même longueur algébriques.

Soient $p_1 = p_1(\alpha)$ l'équation tangentielle d'une courbe Π_0 et $p_2 = p_2(\alpha)$ l'équation d'une courbe Π centrique, rapportée à son centre comme pôle. Alors il n'y a qu'une seule courbe Π dont ces deux courbes données sont respectivement la courbe enveloppe des diamètres et la centrique ; de même il n'y a qu'une courbe dont la médiale et la centrique sont les deux courbes données; l'équation de cette courbe sera $p = p_1 + p_2$.

Comme exemple, considérons la famille des courbes dont la centrique est un cercle, $p_2 =$ const., ce sont des courbes à diamètres constants ; les orbiformes d'Euler, les courbes ayant la même largeur de Puiseux et Barbier sont des courbes convexes à diamètres constants. Comme second exemple, mentionnons le folium simple, dont la médiale est une hypocycloïde à trois points de rebroussement, et la *centrique* la polaire réciproque de la radiale d'une ellipse.

On peut étendre ces considérations sans difficulté à l'espace à trois dimensions.

PHYSIQUE. — *Nouveaux corps présentant la biréfringence magnétique. Anisotropie moléculaire et atomique.* Note de MM. **A. Cotton** et **H. Mouton**, présentée par M. J. Violle.

Nous avons rendu compte de la biréfringence magnétique des liquides aromatiques en faisant l'hypothèse que les molécules de ces corps sont optiquement anisotropes et tendent d'autre part à s'orienter dans un champ magnétique. Cette hypothèse a été précisée et développée dans un travail théorique de Langevin (1). Dans une Note précédente (2) nous nous sommes occupés des relations du phénomène avec la constitution chimique : nous avons signalé que certains atomes ou groupements augmentent ou diminuent systématiquement la biréfringence spécifique de la benzine ou des corps analogues. Pour interpréter cette action, admettons que ces atomes ou ces groupements possèdent eux-mêmes une certaine anisotropie magnétique et optique : un groupement par exemple qui tend à la fois à

(1) *Le Radium*, septembre 1910.

(2) *Comptes rendus*, t. **154**, 25 mars 1912, p. 818.

favoriser l'orientation de la molécule à laquelle il est attaché et à renforcer son anisotropie optique sera fortement *additif*. On peut ainsi rendre compte assez simplement d'un grand nombre de faits.

Ainsi on s'explique les résultats obtenus avec les composés aromatiques renfermant plusieurs groupements substitués identiques; le noyau établit entre ces groupements des relations de position telles que non seulement leurs actions ne s'ajoutent pas quantitativement, mais peuvent se compenser plus ou moins. Considérons en particulier les couples d'orientation qui s'exercent séparément sur les divers groupements: ils se composent entre eux au lieu de s'ajouter; ce sont des vecteurs et non des quantités scalaires. La comparaison des isomères de position pourra donc fournir des renseignements sur l'orientation relative des diverses parties de la molécule.

Si notre hypothèse est exacte, on peut s'attendre à observer la biréfringence magnétique lorsqu'on introduit dans une molécule de la série grasse un groupement ou un atome nettement additif ou soustractif. Nous avons donc, au moyen de notre grand électro-aimant Weiss, repris l'étude des liquides de cette série, tant de ceux qui avaient été étudiés seulement dans des champs faibles, que de composés nouveaux dont M. Pascal nous a envoyé des échantillons purs. Les résultats ont été d'accord avec nos prévisions. Tandis que les carbures saturés à chaîne linéaire paraissent demeurer encore inactifs, ainsi qu'un bon nombre de leurs dérivés, *d'autres dérivés présentent la biréfringence magnétique : ce sont précisément tous ceux renfermant les groupements qui, dans les corps aromatiques, s'étaient montrés les plus actifs*.

Citons seulement ici les dérivés qui contiennent $-NO^2$ ou $-(CO)-$ qui sont *positifs :* nitrométhane ($b_s = +3,5$), tétranitrométhane ($b_s = +0,6$), chloropicrine ($b_s = +2$), acétone ($b_s = +2$); ceux qui renferment de l'iode, du brome, ou du chlore qui sont *négatifs :* diiodure de méthylène ($b_s = -3,7$), iodure de méthyle ($b_s = -1,3$), dibromure d'éthylène ($b_s = -3,3$), chloroforme ($b_s = -1,9$), etc.

Il est remarquable que dans tous les cas étudiés les groupements additifs introduits dans les corps gras ont donné des liquides à biréfringence positive, tandis que l'inverse a lieu pour les groupements soustractifs.

Les biréfringences spécifiques ainsi constatées sont très faibles; les plus élevées sont en valeur absolue environ 25 fois moindres que celles de la nitrobenzine et restent encore bien en dessous de celles des liquides aromatiques les moins actifs [1]. Les angles lus au polarimètre n'ont été le plus souvent que de quelques minutes; aussi avons-nous pris grand soin de vérifier (ce qu'on peut faire par divers procédés) que les

---

[1] Les valeurs de b_s trouvées pour le sulfure de carbone ($-15,6$) et pour l'isosulfocyanate d'éthyle ($-8,4$) font prévoir, pour des dérivés sulfurés non aromatiques, une biréfringence négative plus grande.

biréfringences observées n'étaient pas dues à ces poussières cristallines que renferment assez souvent des liquides réputés purs.

Guidés par la même hypothèse, nous nous sommes demandé si les atomes et les groupements très actifs donneraient encore la biréfringence magnétique à des molécules dépourvues de carbone. Le groupement NO^2 étant celui dont l'action spécifique est la plus marquée, nous avons étudié dans le champ, comme liquide non organique, l'*acide azotique* NO^3H. L'acide fumant du commerce (densité 1,49), placé dans un tube où la nitrobenzine donne une biréfringence de 281′, montre dans les mêmes conditions une biréfringence positive voisine de 7′. Cet acide est légèrement coloré en jaune par des vapeurs nitreuses ([1]), mais si on le décolore en faisant passer dans le liquide un courant de CO^2, ou en le distillant dans le vide en présence de SO^4H^2, on retrouve, en répétant les mesures, la même biréfringence à une fraction de minute près. La seule impureté étant de l'eau (corps inactif), cette faible biréfringence doit bien être attribuée à NO^3H lui-même, et ici encore notre hypothèse s'est trouvée vérifiée.

Il peut être intéressant de noter que ce sont des angles aussi petits que nous mesurions au début de nos recherches, faites avec un petit électro-aimant, pour beaucoup de liquides aromatiques dont la biréfringence est aujourd'hui connue à moins de 2 pour 100. On voit par là l'intérêt qu'il y aurait à pouvoir disposer d'un électro-aimant plus puissant encore. Les faits que nous apportons indiquent que ces recherches magnéto-optiques pourraient alors sans doute être étendues à un très grand nombre de corps organiques ou minéraux. Elles fourniraient, dans des cas plus nombreux, des données nouvelles non seulement sur les molécules, mais aussi sur les groupements qu'elles renferment et sur les atomes eux-mêmes. Dans le cas des composés renfermant du carbone, un autre procédé physique, la recherche du pouvoir rotatoire, permet de savoir si les molécules possèdent ou non un plan de symétrie. Les biréfringences électrique et magnétique indiquent autre chose : elles révèlent l'existence et l'importance de droites privilégiées ; elles renseignent, en d'autres termes, sur l'anisotropie moléculaire. Comme d'autre part on peut, dans une molécule, introduire à la même place des atomes variés, qui transportent avec eux quelques propriétés spécifiques, on sera aussi renseigné, dans une certaine mesure, sur

---

([1]) NO^2 à l'état gazeux possède des propriétés magnéto-optiques remarquables ; mais son étude est compliquée par la présence des nombreuses raies d'absorption. Le liquide N^2O^4 ne peut être étudié qu'à basse température.

l'anisotropie de ces atomes dont nous connaissons la masse, mais dont la structure nous échappe encore presque complètement.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les singularités de certaines vérifications en Chimie physique.* Note de M. **Albert Colson**, présentée par M. Amagat.

Je voudrais essayer de répondre aux objections formulées par M. Langevin (ce Volume, p. 594).

I. D'abord ce n'est pas moi, mais Van 't Hoff qui invoque *sans restriction* les expériences de Cundall à l'appui de son hypothèse (*Chim. phys.*, p. 111). M. Langevin, en supprimant la moitié du Tableau qui renferme l'écart de 147 à 98, arrive à des nombres plus satisfaisants. J'avoue que cette suppression améliore la vérification, sinon les expériences. D'ailleurs, la loi des actions de masse a toujours été vérifiée par l'expérience, même sur des liquides (éthérification), même dans ses contradictions.

Par exemple, dans l'équilibre à 440° du gaz iodhydrique dissocié, cette loi conduit à considérer comme *rigoureusement constant* le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total. Au contraire, les expériences de M. Lemoine accusent une variation de 0,24 à 0,29 dans le degré de dissociation à mesure que la pression baisse. Or les auteurs de la loi, Guldberg et Waage, montrent que ces expériences contradictoires sont néanmoins justifiées par le calcul. Voici leurs chiffres extraits, non de leur Note de 1867, mais de leur Mémoire fondamental de 1879 (*Journ. für prakt. Chemie*, p. 69), publié après celui de M. Lemoine :

Pressions en atmosphères.	Degré de dissociation observé.	Degré de dissociation trouvé.
4,5	0,24	0,242
2,3	0,255	0,246
1,0	0,26	0,252
0,5	0,25	0,264
0,2	0,29	0,300

Cette déplorable vérification a contribué à faire admettre l'excellence de la loi, puis elle a été oubliée.

II. Loin que « le principe de l'équipartition, fondamental en Cinétique, s'applique indifféremment aux molécules gazeuses et aux particules dis-

soutes, jusqu'aux énormes parcelles étudiées par M. Perrin », il est en désacord avec l'expérience. Celles de Pfeffer sur le sucre sont variables. Celles de Morse et Frazer, faites avec des parois rigoureusement semiperméables jusqu'à 20 atmosphères, n'ont pas résisté à la critique, l'emploi d'une meilleure méthode ayant donné à Lord Berkeley et à Hartley des pressions osmotiques beaucoup plus fortes que celles de Morse et Frazer; de plus l'influence de la température, si sensible dans tous ces phénomènes, est restée à peu près nulle entre 3° et 24°. Déjà Ponsot avait conclu de ses observations que PV n'est pas proportionnel à T.

Contrairement à l'avis de M. Langevin, les expériences de M. Perrin ne paraissent pas, *dans leur ensemble*, vérifier le principe de l'équipartition. En 1908 (*Comptes rendus*, t. 146, p. 170) M. Perrin ayant centrifugé une solution de gomme-gutte, sépara en quelques jours des granules ultramicroscopiques d'un rayon moyen $0^{\mu},12$. « C'étaient, disait-il, de véritables molécules visibles d'un gaz parfait.... dont le nombre N par molécule-gramme était le même que celui de ces gaz, et dont chaque granule avait une énergie cinétique moyenne égale à celle d'une molécule. »

Pour avoir des granules encore plus réguliers, M. Perrin prolongea les centrifugations pendant 4 mois (*Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 1380). Il obtint alors « des granules suffisamment égaux, de rayon $0^{\mu},366$ ». Si, après tant d'éliminations successives et prolongées, le nombre N des granules par molécule-gramme de gomme-gutte n'a vraiment pas changé, si leur grosseur seule a augmenté, il y a une contradiction manifeste entre l'expérience de 1908 et celle de 1911.

En effet, la centrifugation éliminant les parcelles les plus grosses (c'est-à-dire les plus lourdes); d'autre part, une molécule-gramme fournissant plus de particules légères que de particules lourdes, le nombre N de granules aurait dû changer après centrifugation, à moins que l'eau n'agisse d'une façon spéciale sur la gomme-gutte.

III. M. Langevin estime que « l'on ne peut comparer la chaleur latente de vaporisation et la chaleur de dissolution ». C'est mon avis; et c'est pourquoi je conclus que le solvant n'est pas un espace où le corps dissous affecte l'état moléculaire défini par l'hypothèse d'Avogadro, car alors le principe de l'état initial et de l'état final, énoncé par Berthelot, serait en défaut. Ce principe vaut au moins le principe de l'équipartition, puisqu'il est, comme Sarrau l'a prouvé, la traduction rigoureuse du principe de l'équivalence mécanique de la chaleur. Or il exige qu'un corps initialement

liquide, passant à l'état final de molécules chimiques sous le volume V et à une température T, dégage une quantité de chaleur indépendante des états intermédiaires. Comme l'expérience démontre qu'il en est tout autrement, M. Langevin en convient, l'hypothèse de Van't Hoff est inadmissible.

J'en ai déjà dit autant, et pour le même motif, de l'hypothèse des ions. Le simple dédoublement de la molécule $MgCl^2 = 95^g$ en $Mg + 2Cl$, s'il se faisait au sein de l'eau, absorberait assez de chaleur pour congeler une solution à 5 pour 100. Au contraire, la dissolution de $MgCl^2$ dégage 36000^{cal}, d'après les déterminations directes.

Tels sont les motifs qui ne me permettent pas de croire aux théories préconisées par M. Langevin.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les Microsphæra des Chênes et les périthèces du blanc du Chêne.* Note de MM. **Éd. Griffon** et **A. Maublanc**, présentée par M. Prillieux.

Les observations faites jusqu'à la fin de l'année précédente sur la biologie et la morphologie du champignon du blanc du Chêne, la découverte récente de la forme parfaite *Microsphæra* et l'interprétation qu'on en a donnée, l'idée qu'on se fait de l'espèce *Alni*, nous ont démontré l'utilité qu'il y aurait pour la discussion à s'entendre sur la valeur systématique des diverses formes de *Microsphæra* rencontrées sur *Quercus* dans le monde entier. La question n'est pas en effet aussi simple qu'on se l'imagine de prime abord; l'étude des matériaux de l'Ancien et du Nouveau Mondes que nous avons pu réunir nous a convaincus qu'elle était au contraire très complexe, et ce sont les résultats de cette étude que nous nous proposons de faire connaître ici. Ils permettront sans doute à chacun de reviser et de préciser ses idées sur la valeur des différentes formes qui ont été signalées et d'être mieux à même de prendre parti dans la question de l'origine et de l'identité du champignon qui, depuis quelques années, a envahi l'Europe d'une façon si insolite et a exercé çà et là de sérieux ravages.

I. *Les Microsphæra américains des Chênes.* — Aux États-Unis, les Chênes sont envahis par les formes suivantes de *Microsphæra*, décrites au cours du siècle dernier par Schweinitz (1834), Cooke et Peck (1872), Peck (1876) et Atkinson (1891):

1° *Microsphæra densissima* (Schw.) Cooke et Peck (1872).
Syn.: *Erysiphe densissima* Schw.

2° *Microsphæra abbreviata* Peck (1876).
Syn.: *Erysiphe quercina* Schw.

Microsphæra quercina (Schw.) Burr. pro parte.
M. quercina var. *abbreviata* Atk.

3° *Microsphæra extensa* Cooke et Peck (1872).
Syn. : *Microsphæra quercina* var. *extensa* Atk.

4° *Microsphæra calocladophora* Atk. (1891).
Syn. : *M. densissima* Ell. et Mart. (non Cooke et Peck).

Ces formes ont été considérées, suivant les auteurs, soit comme de bonnes espèces (Cooke et Peck), soit comme des variétés d'une même espèce très polymorphe, ainsi que l'a proposé Burrill (1887) qui les réunissait toutes (sauf *M. calocladophora* non encore décrit à cette époque) sous le nom de *Microsphæra quercina*.

Salmon, dans sa Monographie des Erysiphées (1900), adopte la manière de voir suivante :

1° Le *Microsphæra densissima* (Schw.) n'est qu'une variation sans importance du *M. abbreviata ;* c'est là aussi notre opinion et nous ne reviendrons plus sur cette forme.

2° Le *M. abbreviata* est identique au *M. Alni*.

3° Les *M. extensa* et *calocladophora* sont des variétés du *M. Alni*.

L'étude des *Microsphæra* américains des Chênes, que nous avons pu poursuivre grâce à l'Herbier cryptogamique du D[r] Lesourd (conservé à l'Institut agronomique) et à de nombreux échantillons communiqués par la Division de Pathologie végétale du Département de l'Agriculture des États-Unis, nous a conduits aux conclusions suivantes :

1° Le *Microsphæra abbreviata* Peck est une bonne espèce, voisine du *M. Alni*, mais bien distincte par ses périthèces plus volumineux, ses ascospores plus grosses et aussi par le mode de ramification des fulcres : ceux-ci ont, en effet, dans le champignon de l'Aune des rameaux qui, au moins en apparence, semblent divisés dichotomiquement, tandis que, chez *M. abbreviata*, il s'agit de la superposition de rameaux enroulés en crosses ;

2° Le *M. extensa* nous paraît devoir constituer une espèce distincte de la précédente par ses périthèces toujours épiphylles un peu plus gros et par ses fulcres allongés et flexueux ;

3° Le *M. calocladophora* Atk., qui ne diffère du *M. abbreviata* que par l'unique caractère de la ramification des fulcres, doit, à notre avis, être rattaché à cette dernière espèce.

En somme, aux États-Unis, on peut distinguer sur les Chênes deux espèces distinctes : *M. abbreviata* Peck, avec la variété *calocladophora* (Atk.), et *M. extensa* Cooke et Peck.

II. *Les Microsphæra européens des Chênes*. — En Europe, des périthèces de *Microsphæra* n'ont que très rarement été observés sur les Chênes et, jusqu'à la récente découverte de M. Arnaud, on ne pouvait citer que deux cas authentiques d'Érysiphées de ce genre récoltées sur *Quercus :*

Dans le premier de ces cas, ce sont des périthèces trouvés aux environs de Genève (1899) par M. Mayor et rapportés par lui au *Microsphæra Alni;* d'après des échantillons et des dessins communiqués par M. Mayor, cette manière de voir est très vraisemblable, mais nous ne pouvons affirmer l'identité absolue de l'Érysiphée des Chênes suisses avec celle de l'Aune, car les asques de la première n'étaient pas à maturité.

Dans le second cas, passé inaperçu jusqu'à ce jour, il s'agit de périthèces rencontrées par Passerini (1875) au Jardin botanique de Parme et distribués dans les *Fungi Europæi* de Rabenhorst (n° 2032), sous le nom de *Calocladia penicillata forma Quercus.* Ce champignon est très remarquable par ses périthèces assez gros, portant de 12 à 20 fulcres à ramifications très grêles et étirées, quoique analogues comme disposition à celles du *M. abbreviata;* les asques et les ascospores ressemblent, par contre, à ceux du *Microsphæra Alni.* Peut-être est-ce là une espèce distincte; en tout cas, on ne peut l'identifier ni avec le champignon de l'Aune, ni avec les *Microsphæra* américains.

Enfin, dans une Note communiquée à la séance du 15 janvier 1912 de l'Académie des Sciences, MM. Arnaud et Foëx annonçaient la découverte dans le Gard des périthèces du blanc du Chêne et en donnaient une description très exacte sur laquelle nous ne reviendrons pas; disons seulement que les fulcres présentent une ramification dichotomique comme ceux du *M. Alni*, mais à rameaux bifurqués à angles plus aigus.

Les caractères de ce *Microsphæra*, que nous avons pu étudier grâce à l'obligeance de MM. Arnaud et Foex, ne permettent pas, selon nous, de le rapporter à l'une quelconque des espèces décrites sur les Chênes, ni au *M. Alni* de l'Aune. Ce champignon diffère en effet :

1° De *M. Alni* par ses périthèces plus gros, à fulcres très nombreux, et par ses ascospores plus grandes;

2° De *M. abbreviata* par le nombre et la ramification d'apparence dichotomique de ses fulcres;

3° De *M. extensa* par ses fulcres beaucoup plus nombreux et courts;

4° Du *M.* de Passerini par la ramification de ses fulcres et par ses ascospores plus grosses.

Si l'on ajoute à cela les caractères tirés de l'aspect extérieur, du mode de développement, et aussi, quoi qu'on dise, de la forme conidienne, caractères sur lesquels nous avons longuement insisté ailleurs, on trouvera naturel d'admettre pour le moment les conclusions suivantes :

1° Les *Microsphæra* américains des Chênes constituent deux espèces : *M. abbreviata* Peck et *extensa* Cooke et Peck, toutes deux distinctes du *M. Alni;*

2° Ces *Microsphæra* ne paraissent pas avoir été observés jusqu'ici en Europe; les rares échantillons trouvés dans nos régions jusqu'à la fin de 1911 se rattachent soit très probablement au *M. Alni* (échantillon de Mayor, dont la forme conidienne ressemble beaucoup à l'*Oidium quercinum* Thümen), soit à une espèce qui est peut-être différente (échantillon de Passerini);

3° Le *Microsphœra* du blanc du Chêne ne semble donc pouvoir être identifié ni avec les espèces américaines, comme le pensent MM. Arnaud et Foex, ni avec les formes rencontrées jusqu'ici en Europe; il paraît constituer une espèce nouvelle, d'origine inconnue, très probablement importée, pour laquelle nous proposons le nom de *Microsphœra alphitoides* Griff. et Maubl.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur deux combinaisons que forment l'iode et la tyrosine obtenue par l'hydrolyse trypsique des matières albuminoïdes.* Note de M. **Paul Macquaire**, transmise par M. Armand Gautier.

Dans une Note précédente ([1]), j'ai signalé l'existence d'un corps iodé défini, produit par l'action de l'iode sur les peptones d'origine trypsique; l'analyse de ce produit m'a montré que j'étais en présence d'une tyrosine diiodée. Depuis, j'ai préparé et purifié une quantité suffisante de tyrosine de même origine, qui, combinée à l'iode, m'a directement donné un corps parfaitement cristallisé, fondant à 197°, soluble dans l'eau distillée chaude, cristallisant par refroidissement en belles aiguilles blanches, et qui m'a donné, à l'analyse, les chiffres suivants :

C	25,82
H	2,83
Az	3,39
I	57,01
O	10,95
	100,00

A l'incinération ce produit n'a pas laissé de cendres.

Ces chiffres, comparés à ceux obtenus précédemment, pour le corps iodé retiré directement des peptones iodées, soit :

C	26,97
H	2,79
Az	3,42
I	55,45
O	11,37
	100,00

me permettent d'identifier ces deux corps, comme je l'avais prévu, et

([1]) Paul Macquaire, *Comptes rendus*, t. 153, p. 1084 (séance du 27 novembre 1911).

d'attribuer à la tyrosine le rôle d'agent fixateur de l'iode dans la préparation des peptones iodées d'origine trypsique.

Au cours de la purification par cristallisations répétées de la diiodotyrosine provenant de la tyrosine pure, j'ai constamment obtenu, par l'action de l'eau bouillante, un produit amorphe, plus foncé en couleur, insoluble dans l'eau bouillante et contenant 45,36 pour 100 d'iode. Ce corps iodé épuisé à l'eau bouillante ne perd pas d'iode, il paraît provenir de la transformation de la tyrosine diiodée en un corps moins iodé que je me propose d'étudier ultérieurement.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Influence d'un excès de chlorure de sodium sur la nutrition et sur l'élimination rénale.* Note de **A. Desgrez** et Mlle **Bl. Guende**, présentée par M. d'Arsonval.

On sait que la qualité de l'élaboration de la matière azotée peut être évaluée assez simplement par la détermination proposée par M. Ch. Bouchard de la molécule élaborée moyenne. Or, la grandeur de cette molécule augmente sous l'influence d'un excès de chlorure de sodium alimentaire [1]. Si, par exemple, un sujet ingère quotidiennement 16^g de chlorure de sodium au lieu de 10^g, sa molécule s'élève en quelques jours de 78 à 87. On a montré que cette modification ne semble pas due à la formation dans l'économie de molécules doubles résultant de la combinaison du sel avec des substances organiques. On peut alors supposer qu'un excès de chlorure de sodium ralentit l'élaboration de la matière azotée, ce qui oblige le rein à éliminer de plus grosses molécules, ou bien encore favorise, dans le cas d'une élaboration normale, le départ des grosses molécules.

Pour décider entre ces hypothèses, nous avons institué les expériences suivantes effectuées sur deux chiens frères, de même âge.

Ces animaux étant soumis à un régime composé de viande et de pain, nous avons fait varier progressivement la quantité de sel ingéré de 5^g à 10^g, 13^g puis 15^g par 24 heures. Dans les deux premières expériences, les chiens recevaient de l'eau à discrétion ; dans la troisième, afin de limiter l'influence éventuelle d'un excès d'eau, on n'en a plus mis qu'une quantité déterminée, soit 600^{cm^3} à la disposition de chaque animal. On a fait quatre expériences, qui ont duré 20 jours chacune. Nous donnons les résultats moyens fournis

(1) A. Desgrez et F. Caius, *Comptes rendus Soc. de Biol.*, t. LXXI, p. 404.

par les analyses effectuées tous les deux jours pendant 12 jours pour chaque observation.

I. — Expériences avec eau a discrétion.

(Les éliminations sont rapportées au kilogramme d'animal.)

Premier chien (poids moyen 5^{kg}).

Proportion de sel ajoutée à la ration.	Na Cl.	N^t.	N^u.	$\frac{N^u}{N^t}$.	Urée.	Acide urique.	Acide phosphor.
5^g........	^{g} 0,906	^{g} 0,558	^{g} 0,468	^{g} 0,84	^{g} 1,047	^{g} 0,018	^{g} 0,064
10^g à 15^g..	1,40	0,740	0,626	0,83	1,358	0,021	0,106

Deuxième chien (poids moyen 6^{kg},200).

5^g........	0,993	0,637	0,539	0,84	1,134	0,012	0,045
10^g à 15^g..	1,83	0,757	0,627	0,82	1,342	0,019	0,082

II. — Expériences avec eau limitée (600^{cm^3} par animal).

Premier chien (poids moyen 5^{kg},650).

5^g........	0,64	0,76	0,645	0,85	1,38	0,048	0,056
10^g à 15^g..	0,98	0,71	0,60	0,84	1,30	0,030	0,051

Deuxième chien (poids moyen 7^{kg},250).

5^g........	0,90	0,830	0,70	0,84	1,51	0,032	0,055
10^g à 15^g..	1,05	0,646	0,533	0,82	1,14	0,038	0,059

Si l'on applique la méthode de Claude et Balthazard à la mesure de la diurèse des molécules élaborées, on trouve que le nombre de ces molécules augmente, par kilogramme d'animal, de $\frac{1}{5}$ environ, sous l'influence d'un excès de chlorure de sodium accompagné d'un excès d'eau. Au contraire, dans la seconde série d'expériences, lorsque les animaux reçoivent l'excès de chlorure de sodium sans excès d'eau de boisson, l'élimination des molécules organiques passe, pour le premier chien, de 839 à 808 et, pour le second, de 736 à 693, ces nombres étant rapportés à une diurèse totale de 1000 molécules.

Conclusions. — L'excès de chlorure de sodium ajouté sans excès d'eau à l'alimentation diminue la qualité et la quantité de l'élaboration azotée. Si l'excès de sel est accompagné d'un excès d'eau, l'élaboration est augmentée comme quantité, mais toujours amoindrie dans sa qualité.

Il semble donc bien que, dans tous les cas, un excès de chlorure de sodium diminue la qualité des processus de désassimilation.

Au point de vue rénal, si le sel seul est en excès, il diminue le nombre des molécules élaborées qui s'éliminent. Ce nombre augmente, au contraire, sous l'influence d'un excès d'eau ajoutée à l'excès de chlorure de sodium.

Il semble donc bien que le sel en excès, qui ralentit l'élaboration et l'élimination, favorise les auto-intoxications. On s'explique ainsi les constatations qui ont été faites de l'accroissement de la molécule élaborée moyenne sous l'influence du chlorure de sodium en excès.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le manganèse normal du sang.* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **F. Medigreceanu**, présentée par M. Roux.

La question de l'existence normale du manganèse dans le sang de l'homme et des animaux supérieurs a donné lieu, en raison de son importance physiologique et médicale, à de nombreuses recherches. Les résultats obtenus ont été aussi discordants que possible.

Tandis que certains expérimentateurs, comme Millon, avaient cru reconnaître jusqu'à 100^{mg} et 200^{mg} de manganèse par litre de sang (1), d'autres, comme Glénard, en ont nié formellement la présence (2). Pétrequin et Burin-Dubuisson, ayant examiné comparativement le sang de plusieurs individus, ont indiqué des teneurs variables avec l'état de santé : tandis que 1^{l} de sang normal renfermerait, d'après eux, 43^{mg} de manganèse, il y en aurait 51 dans celui d'un homme pléthorique et seulement 18 dans celui d'une femme atteinte de chlorose (3). Enfin, Riche, à la suite d'une étude importante et restée classique, a admis l'existence du manganèse dans le sang de l'homme et de quatre mammifères qu'il a examinés, mais en proportions très petites, comprises entre $0^{mg},5$ et 2^{mg} par litre (4).

Ayant eu à nous occuper de la question, nous avons reconnu que les expériences de Riche, malgré le soin avec lequel elles avaient été faites, n'étaient pas à l'abri de toutes critiques. Elles ont, d'ailleurs, conduit à ce résultat étrange et vraisemblablement dû à une erreur systématique, que la

(1) *Comptes rendus*, t. 26, 1848, p. 41.
(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XXVI, 1854, p. 184.
(3) *Ibid.*, t. XXI, 1852, p. 469.
(4) *Ibid.*, 4e série, t. XXVII, 1878, p. 538.

quantité relative de manganèse trouvée dans un même sang variait en raison inverse du volume de liquide sur lequel avait lieu la détermination.

Nos expériences ont porté sur neuf espèces de sang, d'après une technique publiée par l'un de nous, pour la recherche et le dosage du manganèse dans les matières organiques ([1]).

L'échantillon de sang, recueilli directement au sortir de la veine dans un flacon nettoyé avec soin, a été évaporé à sec, puis calciné à la température la plus basse possible d'un four à moufle, dans une capsule de platine. Les cendres ont été sulfatées et calcinées de nouveau pour détruire les dernières traces de charbon. On les a reprises ensuite par l'acide chlorhydrique pour dissoudre le sexquioxyde de manganèse; enfin on a évaporé une dernière fois avec un peu d'acide sulfurique et, cela, jusqu'à production de fumées blanches, afin de chasser l'acide chlorhydrique. Le résidu a été dissous dans l'acide nitrique à 25 pour 100, additionné de phosphate dipotassique ([2]) et soumis à l'oxydation par le persulfate de potassium, en présence de nitrate d'argent comme catalyseur.

En opérant de manière que la solution des cendres d'environ 100^g de sang occupe un volume de 10^{cm^3} au moment de l'oxydation, le manganèse se transforme aisément en acide permanganique; on peut le reconnaître et le doser, colorimétriquement, à partir de 2 millièmes de milligramme.

Lorsque la solution est notablement plus concentrée, la réaction devient moins sensible. Cela est vrai aussi quand on produit l'oxydation par le courant électrique, suivant les indications de Riche. Ajoutons à ce sujet que la méthode employée par nous est, d'après nos expériences comparatives, dix fois plus sensible environ que la méthode électrolytique.

Voici les résultats que nous avons obtenus en opérant sur des sangs entiers, globules et plasma réunis :

Origine du sang.	Poids du sang analysé.	Poids de manganèse trouvé en milligrammes	
		dans l'échantillon.	dans 1l de sang.
Homme (mélange de plusieurs sangs).	50g	0,000 mg	0,00 mg
	73	c'est-à-dire < 0,002	c'est-à-dire < 0,02
	100	0,002	0,02
Mouton	100	0,006	0,06
Cheval	80	0,002	0,02
	100	0,002	0,02

([1]) G. Bertrand, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. IX, 1911, p. 361.

([2]) G. Bertrand, *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 383.

Origine du sang.	Poids du sang analysé.	Poids de manganèse trouvé en milligrammes dans l'échantillon.	dans 1^l de sang.
	g	mg	mg
Bœuf	100	0,000 c'est-à-dire	0,00 c'est-à-dire
	100	< 0,002	< 0,02
Porc	100	0,002	0,02
	100	< 0,002	< 0,02
Lapin	40	»	»
	63	»	»
	89	»	»
	100	»	»
Phoque	50	»	»
Poule	30	»	»
Canard	63	»	»

Afin de savoir comment le manganèse est réparti entre les globules et le plasma, nous avons centrifugé très fortement du sang de mouton, puis nous avons examiné séparément le plasma et les globules, ceux-ci après quatre lavages à l'aide d'une solution de NaCl pur à 9^g par litre. Nous avons trouvé :

Dans le plasma (expérience *a*)	0,05 mg	Mn par litre
» (expérience *b*)	0,06	»
Dans les globules (expérience *a*)	0,02	»
» (expérience *b*)	0,02	»

Enfin nous avons recherché le manganèse dans l'hémoglobine du sang de cheval, purifiée par quatre cristallisations. 1^g de cette hémoglobine ne nous a pas donné trace de manganèse dans des conditions expérimentales où nous aurions pu en déceler $0^{mg},001$.

S'il est, en résumé, possible de trouver du manganèse dans le sang de l'homme et des animaux supérieurs, c'est en proportions beaucoup plus petites qu'on l'admet parfois aujourd'hui. Il n'y a guère, en effet, que quelques centièmes de milligramme de manganèse par litre de sang contenus surtout dans le plasma. L'hémoglobine en est dépourvue.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de l'émulsine sur la salicine en milieu alcoolique.* Note de MM. **Em. Bourquelot** et **M. Bridel**, présentée par M. Jungfleisch.

Dans une Note antérieure (¹), nous avons montré que l'alcool n'empêche pas l'émulsine d'agir sur la gentiopicrine et que ce glucoside est encore hydrolysé, quoique en faibles proportions, dans de l'alcool à 95ᶜ. Ce fait étant en désaccord avec l'opinion généralement adoptée, concernant l'*action paralysante* de l'alcool sur l'émulsine, nous ajoutions qu'il pourrait en être de même pour les autres glucosides hydrolysables par le ferment.

Les expériences rapportées ci-dessous viennent à l'appui de cette hypothèse, puisqu'elles établissent que la salicine, de même que la gentiopicrine, est hydrolysée par l'émulsine dans des liquides fortement alcooliques.

On a préparé, avec de l'alcool à 40ᶜ, 50ᶜ, 60ᶜ, 80ᶜ, 85ᶜ et 90ᶜ, des solutions renfermant, pour 100^{cm^3}, 1^g de salicine, et l'on a ajouté, à 100^{cm^3} de chacune des solutions, $0^g,20$ d'émulsine en poudre (²). On a abandonné ensuite les mélanges à la température du laboratoire ($+17°$ à $+18°$).

L'action du ferment sur le glucoside a été mesurée d'après les changements optiques, ainsi que nous l'avions fait dans nos recherches avec la gentiopicrine. Mais, tandis que le pouvoir rotatoire de la gentiopicrine ne change pas, quel que soit le degré alcoolique du liquide employé à sa détermination, celui de la salicine varie avec sa teneur en alcool.

C'est ainsi qu'on a trouvé, pour le pouvoir rotatoire de la salicine en solution dans l'eau, dans l'alcool à 40ᶜ et dans l'alcool à 85ᶜ, les valeurs suivantes ($T = +17°$) :

1° Eau distillée..........	$\alpha_D = -65°,15$
2° Alcool à 40ᶜ..........	$\alpha_D = -53°,14$
3° Alcool à 85ᶜ..........	$\alpha_D = -49°,82$

(¹) *Action de l'émulsine sur la gentiopicrine en milieu alcoolique* (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, 7ᵉ série, t. IV, 1911, p. 385).

(²) L'émulsine employée dans ces essais provenait d'une même préparation : les résultats obtenus sont donc comparables. Mais cette émulsine n'étant pas la même que celle qui a servi dans nos expériences avec la gentiopicrine, on ne peut, du moins d'une façon absolue, leur comparer les résultats de ces dernières.

Le pouvoir rotatoire de la salicine diminue donc à mesure que le titre alcoolique de la solution augmente, et il y a lieu de tenir compte de cette diminution dans l'interprétation des changements optiques observés.

Dans le Tableau suivant sont rassemblés les résultats des examens polarimétriques effectués successivement :

$l = 2$.	Alcool à 40°.	à 50°.	à 60°.	à 80°.	à 85°.	à 90°.	à 95° (1).
Déviation initiale...	−1°.2′	−1°.2′	−1°.2′	−58′	−58′	−58′	−28′
Déviation après une action de 2 jours....	−12	−20	−22	−40	−44	−50	−28
6 jours....	+12	±0	−4	−18	−32	−48	»
10 jours....	+16	+4	±0	−12	−28	−44	»
15 jours....	+16	+10	+4	−6	−20	−36	−28
20 jours....	»	+14	+4	−6	−18	−34	»
34 jours....	»	»	»	»	−16	−28	»
40 jours....	»	»	»	»	−14	−26	»
48 jours....	»	»	»	»	−14	−22	»
53 jours....	»	»	»	»	»	−22	»

De ces résultats il ressort très nettement, comme nous l'avons dit plus haut, que l'action de l'émulsine sur la salicine n'est pas arrêtée par de fortes proportions d'alcool.

Dans l'alcool à 95°, seul, il n'y a pas eu d'hydrolyse. Dans le même dissolvant, la gentiopicrine avait subi une hydrolyse légère (6 à 7 pour 100).

Dans l'alcool à 90°, l'émulsine a agi, mais lentement : son action s'est prolongée pendant environ 48 jours et il y a eu 37 pour 100 du glucoside dédoublé.

Dans l'alcool à 85°, l'action a duré près de 40 jours et le ferment a hydrolysé 45 pour 100 de la salicine.

Avec les autres solutions, de moins en moins riches en alcool, l'action du ferment s'est arrêtée avant le 15e jour, la proportion de glucoside hydrolysée étant de plus en plus élevée, respectivement : 53,6; 67,3; 75,2; 77,2 pour 100, avec les alcools à 80°, 60°, 50° et 40°.

Un essai a été fait également, et dans les mêmes conditions que ci-dessus, sur une solution aqueuse de salicine (salicine, 1^g; eau, quantité suffisante pour 100^{cm^3}; émulsine, $0^g,20$).

---

(1) La salicine, à 17°-18°, n'étant pas soluble à 1 pour 100 dans l'alcool à 95°, on a opéré sur une solution saturée à la température du laboratoire.

Avant l'action du ferment, cette solution accusait, au tube de $0^m,2$, une rotation de $-1^\circ 18'$. L'hydrolyse s'est arrêtée le 6e jour, alors que la rotation était devenue $+33'$ au lieu de $+39'$ qu'elle aurait dû être si l'hydrolyse avait été complète. La proportion de salicine hydrolysée s'élevait à 94,87 pour 100.

Ainsi, même en solution aqueuse, et cela est connu depuis longtemps, l'émulsine ne détermine pas l'hydrolyse totale de la salicine. On arrive à une sorte d'état d'équilibre qui ne peut être dépassé. Nos expériences montrent que cet état d'équilibre peut différer considérablement suivant le milieu et qu'en présence d'alcool il est atteint pour des quantités d'autant plus faibles de glucoside hydrolysé que l'alcool est plus concentré.

La séance est levée à 3 heures trois quarts.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 9 avril 1912.

L'Astronomie à Rouen au XVIIIe siècle, par Georges Blanpain. Rouen, imp. Léon Gy, 1911; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Bigourdan.)

L'éclipse de Soleil du 17 *avril* 1912, par A. de la Baume Pluvinel; et *Questionnaire à l'usage des observateurs de la prochaine éclipse de Soleil*, par F. Quénisset. (*Bulletin de la Société astronomique de France;* 26e année, avril 1912, p. 161-178 et 178-181. Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. in-8°.)

Observatorio astronómico de Lisboa (Tapada). *Circunstancias do eclipse anular-total de* 1912 *april* 17 *em Portugal.* Lisbonne, Imprimerie nationale, 1912; 1 fasc. in-4°.

Ministère de la Marine. *Statistique médicale de la Marine pendant l'année* 1907, 9e année. Paris, Imprimerie nationale, 1911; 1 vol. in-4°.

Annuaire de la Fondation Thiers, 1912; nouvelle série. Issoudun, imp. Gaignault, 1912; 1 fasc. in-8°.

Revision des Coléoptères malacodermes du groupe des Lampyrides, par Ernest Olivier. Moulins, Étienne Auclaire, 1912; 1 vol. in-8°.

Calosoma sycophanta, its life history, behavior and successful colonization in New England, by A.-F. Burgess. (U. S. Department of Agriculture. Bureau of Entomology. *Bulletin* n° 101; 8 décembre 1911.) Washington, 1911; 1 fasc. in-8°.

Mémoires de la Société géologique de France : Paléontologie; t. XVII, fasc. 1-4. Paris, au siège de la Société géologique de France, 1909-1910; 3 fasc. in-4°.

Idiomas y etnografia de la region oriental de Colombia, por Fr.-P. Fabo. Barcelone, José Benet, 1911; 1 vol. in-8°.

The trisection of any rectilineal angle, by Geo. Goodwin. Ottawa, 1911, 1 fasc. in-8°.

Reconnoissance soil survey of part of North Western Wisconsin, by Samuel Weidman, assisted by E.-B. Hall and F.-L. Musback. Madison, Wis., 1911; 1 vol. in-8°.

Library of Congress. Report of the Librarian of Congress and Report of the Superintendent of the Library building and grounds, for the fiscal year ending june 30, 1911. Washington, 1911; 1 vol. in-8°.